

(C)

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 60-050172

(43)Date of publication of application : 19.03.1985

(51)Int.Cl.

C23C 18/16

(21)Application number : 58-154944

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 26.08.1983

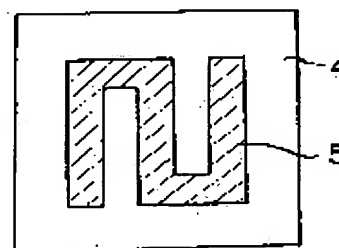
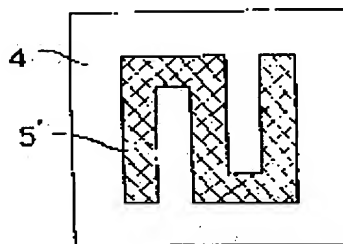
(72)Inventor : SATO TOMOKO
NAKANISHI HIROSHI
SUZUKI MASAYUKI

(54) METHOD FOR REDUCING METALLIC ION

(57)Abstract:

PURPOSE: To reduce and deposit metallic ions on a desired pattern by forming the pattern on the surface of an electrically nonconductive substrate with a semiconductor as a catalyst for optical excitation, immersing the pattern in a soln. contg. an electron donor besides metallic ions, and irradiating light from the outside.

CONSTITUTION: A desired pattern is formed on the surface of an electrically nonconductive material 4 such as a quartz plate by sputtering with metallic oxide, sulfide, phosphide, arsenide or selenide as a semiconductor substance 5. The pattern is immersed in a soln. contg. an electron donor such as ammonia, methylamine, methanol or ethanol besides metallic ions such as ions of an Fe group metal, a Pt group metal or a Cu group metal. Light from a superhigh voltage mercury lamp, a xenon short arc lamp, laser or the like is then irradiated on the semiconductor substance 5 to excite the substance 5, and the metallic ions are reduced with electrons produced by the excitation. The metallic ions are precipitated and deposited on the pattern 5 as metal 5'.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

BEST AVAILABLE COPY

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-50172

⑤ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和60年(1985)3月19日

C 23 C 18/16

7011-4K

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 金属イオンの還元方法

⑮ 特 願 昭58-154944

⑯ 出 願 昭58(1983)8月26日

⑰ 発 明 者 佐 藤 倫 子 川崎市幸区小向東芝町1番地 東京芝浦電気株式会社総合
研究所内⑱ 発 明 者 中 西 博 川崎市幸区小向東芝町1番地 東京芝浦電気株式会社総合
研究所内㉑ 発 明 者 鈴 木 雅 行 川崎市幸区小向東芝町1番地 東京芝浦電気株式会社総合
研究所内

⑲ 出 願 人 株 式 会 社 東 芝 川崎市幸区堀川町72番地

㉒ 代 理 人 弁 理 士 津 国 肇

明 細 書

1. 発明の名称

金属イオンの還元方法

2. 特許請求の範囲

1. 金属イオンを含む液中に、可視および／または紫外光に励起される触媒として半導体物質を少なくともその表面の一部に担持させた非導電性物質を浸漬し、該半導体物質の光励起状態で該半導体物質に電子を注入できる電子エネルギー配置をもつ水溶性電子供与体を共存させ、該半導体物質の励起エネルギー以上のエネルギーをもつ光を該半導体物質に照射することを特徴とする金属イオンの還元方法。

2. 金属イオンが、鉄族イオン、白金族イオンおよび銅族イオンからなる群より選ばれる少なくとも1種のものである特許請求の範囲第1項記載の金属イオンの還元方法。

3. 半導体物質が、金属酸化物、金属硫化物、金属リン化合物、金属砒化合物、金属セレン化合物

および金属テルル化合物から成る群より選ばれる少なくとも1種のものである特許請求の範囲第1項記載の金属イオンの還元方法。

4. 電子供与体が、アンモニア、アミン類、アルコール類、アルデヒド類、ケトン類、エーテル類、スルホキシド類およびアミド類からなる群より選ばれる少なくとも1種のものである特許請求の範囲第1項記載の金属イオンの還元方法。

3. 発明の詳細な説明

(発明の属する技術分野)

本発明は溶液中における金属イオンの還元方法に係わり、特に光エネルギー励起により触媒作用を発揮する光触媒を用いた金属イオンの還元方法に関する。

(発明の技術的背景とその問題点)

従来、溶液中の金属イオンの還元方法として、主に、外部電流によつて金属イオンを還元してカソード上に金属として析出させる電気分解法と、外部電流を使わずに溶液中の金属イオンを

還元する無電解めつき法とがある。

しかしながら、前者の方法は外部電流を利用するものであるため、電気の良導体にしか析出させることができず、また電流密度分布の違いにより析出膜厚に不均一が生じやすいという問題点があった。また、後者の方法は化学還元剤を利用するものであるため、絶縁体上へのメッキが可能で比較的均一なメッキが得られる反面、溶液中でメッキ反応以外の副反応も進行するため溶液の活性が低下したり或いは活性を制御しきれずに液の分解を招いたりするという問題点があった。

〔発明の目的〕

本発明の目的は、上記した問題点の解消にあり、更に詳しくは、非導電性物質への析出が可能で、かつ、金属イオンの析出反応を外部から制御できる溶液中の金属イオンの還元方法を提供することである。

〔発明の概要〕

本発明の金属イオンの還元方法は、金属イオ

つてもよく、例えばアンモニア、アミン類、アルコール類、アルデヒド類、ケトン類、エーテル類、スルホキシド類およびアミド類からなる群より選ばれる少なくとも1種のものが挙げられる。好ましくは、アンモニア、メチルアミン、メタノール、エタノール等である。

本発明の方法において使用される溶液は、常用の混合方法により上記した金属イオンを生成する塩を上記した水溶性電子供与体に混合して得られる。

本発明の方法において使用される半導体物質は、可視および／または紫外領域の光により励起された光酸化還元作用を有するものであればいかなるものであつてもよい。この半導体物質としては、通常、金属酸化物、金属硫化物、金属リン化物、金属砒化物、金属セレン化物および金属テルル化物からなる群より選ばれる少なくとも1種以上のものが挙げられ、例えば TiO_2 、 SrTiO_3 、 ZnO 、 Fe_2O_3 、 CdS 、 CdSe 、 CdTe 、 GaP 、 GaAs 、 InP 、 ZnS 、 ZnSe から

ンを含む液中に、可視および／または紫外光により励起される触媒としての半導体物質を少なくともその表面の一部に担持させた非導電性物質を浸漬し、該半導体物質の光励起状態下で該半導体物質に電子を注入できる電子エネルギー配置をもつ水溶性電子供与体を共存させ、該半導体物質の励起エネルギー以上のエネルギーをもつ光を該半導体物質に照射することを特徴とするものである。

本発明の方法において使用される金属イオンは、用いる半導体物質の光励起により還元可能なものならいかなるものであつてもよい。この金属イオンとしては、例えば鉄族イオン、白金族イオンまたは銅族イオン等が好ましいものとして挙げられる。なお、金属イオンは溶液中において、錯化剤により金属イオンが錯イオンを形成していてもよい。

本発明の方法において使用される電子供与体は、半導体物質に電子を注入できる電子エネルギー配置をもつものであればいかなるものであ

なる群より選ばれる少なくとも1種以上のものが挙げられる。

本発明の方法において使用される非導電性物質は、通常に用いられる絶縁体および半導体であれば格別に限定されるものではない。

本発明に係る非導電性物質への半導体物質の担持方法としては、例えば真空蒸着法、スパッタリング法、含浸法、沈着法等による固定のほか、半導体物質を非導電性物質に分散させて圧縮形成する方法等が挙げられる。

本発明の方法において使用される光源は、可視および／または紫外領域の波長の光を発し、触媒物質を励起するに足るものであればいかなるものであつてもよい。この光源としては、例えば超高圧水銀ランプ、キセノンショートアークランプ、各種レーザー等が挙げられる。照射時間は目的に応じて適宜選択すればよい。

次に第1図を参照して本発明による金属イオンの還元方法の原理を説明する。第1図で2は非導電性物質、3は非導電性物質2に担持した

半導体物質である。半導体物質3に光1もしくは光1'を照射すると半導体物質3は励起されて電子 e^- と正孔 h^+ が生成する。生成した電子 e^- は溶液中の金属イオンを還元し、一方正孔 h^+ には溶液中の電子供与体Dが作用することにより電子が注入される。なお、「励起」とは半導体物質が光照射によりエネルギーを吸収し、その価電子帯もしくは基底状態の電子が伝導帯もしくは励起状態に遷移することをいう。

なお、本発明方法の応用可能例として、回路基板（マスクレスパターン）もしくは半導体集積回路形成方法への応用等の金属導電膜（層）の形成、種々の表示もしくは情報記憶的な応用、金属イオンの回収（貴金属）もしくは重金属イオンの除去、または、金属磁性体膜の形成等が挙げられる。

以下において、本発明の実施例を掲げ、更に詳しく説明する。

〔発明の実施例〕

実施例1～23

実施例は第2図に基づいて説明する。40mm四方の石英基板から成る非導電性物質4の表面に半導体物質5を第2図aに示すようにスパッタリング（厚さ：1 μ m）した。全体を電子供与体を含む金属塩溶液中に浸漬して光を照射した。その結果、第2図bに示すように石英基板上の半導体物質のパターン上に金属5'の析出が認められた。

なお、各実施例における半導体物質、金属塩溶液、電子供与体、光源および析出金属の膜厚は一括して表に示す。

表

実施例	半導体物質	金属塩溶液		電子供与体		光 源		析出金属の膜厚(\AA)
		塩の種類	濃度(モル/L)	種 類	濃度(%)	種 類	照射時間(hour)	
1	TiO ₂	CuSO ₄	0.1	テトラヒドロフラン	10	2KW A	10	800
2	"	"	"	ジエチルエーテル	1	"	"	500
3	SrTiO ₃	"	"	ジオキサン	10	1KW B	"	400
4	TiO ₂	"	"	メタノール	"	1KW A	5	1000
5	SrTiO ₃	"	"	エタノール	5	"	6	800
6	WO ₃	"	0.08	エチレングリコール	4	"	"	600
7	SrTiO ₃	NiSO ₄	0.1	ジメチルスルホキシド	8	"	14	500
8	"	"	"	ホルムアルデヒド	2	2KW A	8	300
9	"	"	"	アヒトアルデヒド	8	"	10	200
10	"	"	"	メタノール	10	1KW A	10	400
11	TiO ₂	CuSO ₄	"	ジメチルスルホキシド	8	"	4	900
12	"	"	"	ホルムアルデヒド	3	500WB	10	1200
13	"	"	"	アヒトアルデヒド	10	1KW A	5	1000
14	SrTiO ₃	NiSO ₄	"	アンモニア	0.6	800WB	4	800
15	TiO ₂	CuSO ₄	"	アンモニア/メタノール	0.5 0.1	1KW A	4	2400
16	"	"	"	エチレンジアミン	0.15	"	4	900
17	SrTiO ₃	"	"	アンモニア	0.6	800WB	4	1200
18	TiO ₂	"	"	"	0.5	800WA	4	1000
19	"	CuSO ₄	"	メチルアミン	1	500WB	4	2700
20	"	"	"	アンモニア/ジメチルアミン	0.5 0.05	1KW B	4	2300
21	BaTiO ₃	"	"	ジメチルホルムアミド	10	1KW A	10	500
22	Fe ₂ O ₃	"	"	尿 素	"	1KW B	7	500
23	WO ₃	"	"	酢 酸	0.1	500WB	20	500

■ 光源種類において超高压水銀ランプ、キセノンショートランプをそれぞれA、Bとする。

〔 発明の 効果 〕

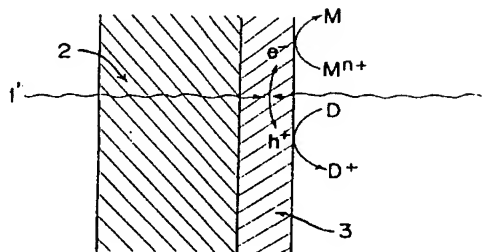
以上詳述したように、本発明の金属イオンの還元方法は非導電性物質への析出が可能で、かつ、金属イオンの還元反応の制御が外部から容易になし得るものであり、その工業的価値は大である。

4. 図面の簡単な説明

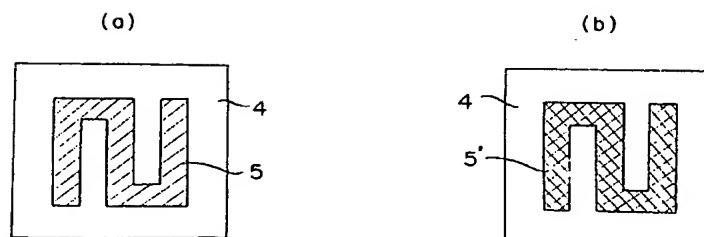
第1図は本発明方法により溶液中の金属イオンを非導電性物質上へ還元析出させる原理を示した説明図、第2図は本発明の実施例に係わるもので、aは半導体物質を担持した非導電性物質、bは光照射後のaの外観図である。

1, 1'…光、2, 4…非導電性物質、3, 5…半導体物質、5'…析出した金属

第 1 図



第 2 図



This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images
problems checked, please do not report the
problems to the IFW Image Problem Mailbox**